

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002719

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-053153
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

01. 3. 2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月27日
Date of Application:

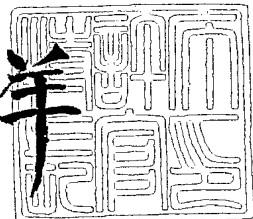
出願番号 特願2004-053153
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2004-053153]

出願人 出光興産株式会社
Applicant(s):

2005年 2月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 IP1804
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 11/02
【発明者】
【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号
【氏名】 藤川 伸夫
【特許出願人】
【識別番号】 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
【識別番号】 100081765
【弁理士】
【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003171
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0000936
【包括委任状番号】 0000758

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒に、カールフィッシュマー試験法による水分含有量が50 ppm以下の α -オレフィンを接触させ、異性化することを特徴とする内部オレフィンの製造方法。

【請求項2】

α -オレフィンが、炭素数8～24である請求項1に記載の内部オレフィンの製造方法。

【請求項3】

反応温度が、70～200℃である請求項1又は2に記載の内部オレフィンの製造方法。

【請求項4】

α -オレフィンが、蒸留又は乾燥剤により脱水処理されたものである請求項1～3のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】内部オレフィンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部オレフィンの製造方法に関し、更に詳しくは、ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の存在下、水分含有量が50 ppm以下の α -オレフィンを穏和な条件で接触させ、選択的に内部異性化することにより、触媒劣化及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングなどの副反応が抑制された、内部オレフィンの効率的な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、内部オレフィンは、様々な用途、具体的には、石油掘削油基油、洗剤原料、紙ササイズ剤原料、潤滑油の基油又は原料、化成品原料などに用いられている。そして、これらの用途に内部オレフィンが用いられる場合、該内部オレフィンに対し、以下に示すことが要求される。

例えば、石油掘削油基油用途においては、一般に、炭素数16や18の内部オレフィンが使用されるが、流動点、動粘度などを調節し、かつ高い生分解性を有することが要求される。

洗剤原料用途においては、炭素数10～19程度の幅広い炭素数の内部オレフィンが用いられるが、生分解性を向上させるために、特に高い直鎖率が要求されることが多い。

紙ササイズ剤原料用途においては、炭素数10～30程度の幅広い炭素数の内部オレフィンが用いられるが、この場合も高い直鎖率が要求されることが多い。

更に、潤滑油の基油又は原料用途においては、主に炭素数5～30程度の幅広い炭素数の α -オレフィンが用いられるが、流動点、動粘度などの調節や高直鎖率が要求されることがある。

【0003】

Pt、Ru、Ni等をアルミナなどに担持した金属触媒、フェリエライト及びSAPo等のゼオライト又は粘土等の固体酸触媒、これらを複合した金属／固体酸触媒による α -オレフィンの内部異性化反応は公知であり、工業的に既に実施されている。

金属／固体酸触媒による α -オレフィンの内部異性化反応における主な副反応は、オリゴマー化反応、骨格異性化反応及びクラッキング反応である。

オレフィンの炭素数はオリゴマー化が起こると長くなり、クラッキングが起こると短くなる。

骨格異性化では、炭素数は変化しないが、直鎖状であったオレフィンが二重結合の位置により3置換又は4置換となった分岐オレフィンが生成する。

オリゴマー化とクラッキングにおいても分岐オレフィンは生成する。

内部オレフィンの製造法として、このような反応を利用する技術も散見されるが、近年では、製品が洗剤や掘削油等の原料に使われることから生分解性が特に重視され、生分解性に劣る分岐オレフィンを生ずる技術は好まれない。

【0004】

ゼオライトなどの固体酸触媒、例えば、H-ZSM-5を用いるオレフィンの異性化反応において、骨格異性化及び内部異性化反応が起こることは公知である（例えば、非特許文献1）。

また、Cr／アルミニノホスフェート（例えば、特許文献1）、フェリエライト（例えば、特許文献2）及びNiO/ZSM-5（例えば、特許文献3）等の触媒を用い、骨格異性化等の副反応を抑制しながら内部異性化のみを選択的に進める方法も公知である。

また、Pdなどの担持触媒又は外表面酸点をシラン処理した触媒等の技術も知られている。

しかしながら、これらの技術は、触媒の性能改良に主眼がおかれており、触媒劣化及び上記副反応を抑制する穏和な反応条件を実現するためのプロセス面での改良については殆

どなされていない。

【0005】

- 【特許文献1】米国特許第4593146号明細書
- 【特許文献2】米国特許第4727203号明細書
- 【特許文献3】米国特許第6054629号明細書
- 【非特許文献1】J. Catal. 92 (1985)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下、安価なゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の存在下、 α -オレフィンを穏和な条件で接触させ、選択的に内部異性化することにより、触媒劣化及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングなどの副反応が抑制された、内部オレフィンの効率的な製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、触媒として安価なゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒を用い、特定の水分含有量の α -オレフィンを内部異性化することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

- (1) ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒に、カールフィッシュヤー試験法による水分含有量が50 ppm以下の α -オレフィンを接触させ、異性化することを特徴とする内部オレフィンの製造方法、
- (2) α -オレフィンが、炭素数8～24である上記(1)に記載の内部オレフィンの製造方法、
- (3) 反応温度が、70～200℃である上記(1)又は(2)に記載の内部オレフィンの製造方法、
- (4) α -オレフィンが、蒸留又は乾燥剤により脱水処理されたものである上記(1)～(3)のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の方法によれば、安価なゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の存在下、水分含有量が50 ppm以下の α -オレフィンを穏和な条件で、選択的に内部異性化させることにより、触媒劣化及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングなどの副反応を抑制でき、内部オレフィンを効率よくかつ工業的に有利に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の内部オレフィンの製造方法において、原料の α -オレフィンとしては、炭素数8～24、好ましくは炭素数16～20の α -オレフィンが用いられる。

この炭素数8～24の α -オレフィンは、通常、炭素数2～4の α -オレフィン、好ましくはエチレンを、チーグラー型触媒を用いて低重合させることにより得ることができる。

従って、反応生成物であるエチレンなどの α -オレフィンの低重合体は、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセンなどの混合物となる。

本発明においては、得られる内部オレフィンの使用目的に応じて、前記 α -オレフィン低重合体の单一留分を用いてもよいし、又は炭素数がある範囲にある混合留分を用いてもよい。

更に、前記のチーグラー型触媒によるエチレンなどの α -オレフィンの低重合体ではなく

、接触分解装置などから得られる α -オレフィンを用いることもできる。

本発明においては、前記の炭素数8～24の α -オレフィンの中から選ばれる少なくとも一種の α -オレフィンを、ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒を用いて内部異性化することにより、内部オレフィンを製造する。

【0010】

本発明に用いられる原料の α -オレフィン中の水分含有量は、50 ppm以下であり、好ましくは20 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下である。

α -オレフィン中の水分測定法としては、本発明ではカールフィッシャー試験法（JIS K-2275に準拠）が用いられる。

α -オレフィン中の水分の脱水方法としては、特に制限はないが、乾燥剤を充填した脱水塔に α -オレフィンを流通させたり、反応前に α -オレフィンを蒸留して水分を除去してもよい。

脱水塔の形式としては、通常の固定床形式を採用することができ、乾燥剤としては、モレキュラーシーブ3A、4A、5A、活性アルミナ、無水シリカゲル等を200～500℃で乾燥したものを使用することができる。

脱水塔は、室温で運転することが可能であり、圧力及び流量等は異性化反応条件に準じて設定することもできる。

【0011】

本発明で用いられる触媒としては、ゼオライト及びモンモリロナイト触媒が挙げられる。

ゼオライト触媒としては、天然のゼオライト及び合成ゼオライトが挙げられる。天然のゼオライトとしては、チャバサイト、モルデナイト、エリオナイト、ホージャサイト、クリノブチロナイト等を挙げることができる。

合成のゼオライトとしては、A型、B型、X型、Y型、L型、オメガ型、MFI型等が挙げられる。

中でも、MFI型が好ましく、MFI型としては、ZSM-5、シリカライト等が好適である。

本発明のゼオライト触媒は、前記のゼオライト類をそのまま用いたものであってもよいし、必要に応じて酸処理、アンモニウムイオン処理、イオン交換処理などを施し、酸性質を制御したものを用いたものであってもよい。

特に、カチオンの一部又は全部を置換したプロトン型ゼオライトが好ましく、中でも、プロトンに置換されたH-ZSM-5が好ましい。

【0012】

本発明のモンモリロナイト触媒としては、スマクタイト鉱物に分類されるモンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ヘクライト及びサポナイト等の鉱物が挙げられ、このうち、触媒活性等の面でモンモリロナイトを使用することができる。

本発明のモリロナイト触媒は、前記のモンモリロナイトなどの粘土鉱物をそのまま用いたものであってもよいし、必要に応じて酸処理、ハロゲン化処理、カチオン交換処理などを施し、酸性質を制御したものであってもよい。

【0013】

ここで、酸処理としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸を含む水溶液又はアルコールなどの有機溶剤液中に、前記粘土鉱物を分散させ、必要に応じ加温処理したのち、ろ過、乾燥後、更に必要に応じ、焼成処理する方法などを用いることができる。

また、ハロゲン化処理としては、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウムなどのハロゲン化合物を含む水溶液中に、前記粘土鉱物を分散させ、必要に応じ加温処理したのち、ろ過、乾燥後、さらに必要に応じ焼成処理する方法、又は反応管に前記粘土鉱物を充填し、これにフルオロハイドロカーボンを500℃程度の温度で流通させる方法などを用いることができる。

一方、カチオン交換処理としては、例えば、各種金属塩を含む水溶液中に、前記粘土鉱物を分散させ、カチオン交換させたのち、ろ過、水洗する方法などを用いることができる

。 【0014】

本発明においては、このようにして調製されたゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の存在下に、水分含有量が50 ppm以下の炭素数8～24の α -オレフィンを加熱処理し、内部異性化反応を起こさせて、内部オレフィンを製造する。

この内部異性化反応において、一般に低温では、 α -オレフィン転化率は低いが、骨格異性化やオリゴマー化は起こり難く、又生成物は、二重結合位置がベータ位又はガンマ位に移動したオレフィンが主体となる。

一方、高温では、一般に転化率の増加に伴い、骨格異性化やオリゴマー化などの副反応により、選択率が低下すると共に、二重結合がデルタ位又はそれより内部に移動したオレフィンの生成が促進される。

従って、生産性、及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングの抑制などを考慮すると、本発明においては、通常、反応温度は70～200°C、好ましくは100～180°Cの範囲で選定される。

反応形式については特に制限はなく、固定床流通式及びバッチ式（連続式攪拌槽を含む）のいずれであってもよい。

反応は、分子量変化を伴わないため、通常、常圧～5 MPa、好ましくは常圧～1 MPaで実施することができる。

また、本発明で用いるゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒は、焼成による活性化処理を施さなくても、100～500°C程度の温度で窒素又は空気等で前処理した後に使用することができる。

【0015】

反応形式が、固定床流通式の場合、 α -オレフィンの転化率及び生産性などを考慮すると、LHSV（液時空間速度）は、0.1～1.0 h⁻¹、好ましくは0.5～4 h⁻¹の範囲で選定される。

また、反応形式がバッチ式である場合、ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の使用量は、原料の α -オレフィン100質量部に対し、通常1～60質量部、好ましくは10～50質量部、より好ましくは20～40質量部の範囲で選ばれる。

この場合、反応時間は、反応温度や所望の α -オレフィン転化率などにより左右され、一概に定めることはできないが、通常30分乃至20時間程度で十分であり、好ましくは1～10時間程度である。

このように、ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒を用い、 α -オレフィンの水分含有量を規定することにより、比較的穏和な条件で、 α -オレフィンを選択的に内部異性化することができる。

しかも、触媒の劣化及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングなどの望ましくない副反応を抑制することができるので、所望の内部オレフィンが収率よく得られる。

また、反応生成液を蒸留精製することなしに製品とすることができるため、オリゴマー等の除去のための蒸留塔等が不要になるため経済性が高い。

また、使用後の触媒を再生する必要がある場合には、反応形式に応じ、例えば、洗浄、乾燥、焼成などの操作が可能な触媒再生設備を設けることができるが、本発明で用いるゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒は、一般に安価であるので、触媒交換を前提としても、十分経済的なプロセスが設計可能である。

【0016】

次に、本発明の方法で得られた内部オレフィンの用途及び本発明の方法における利点を示す。

(1) 石油掘削油基油

このような用途には、炭素数16や18の内部オレフィンが使用される。

そして、一般に流動点、動粘度などを調節し、かつ高い生分解性を有することが要求されるが、本発明においては、原料の α -オレフィンとして直鎖率の高いものを用い、かつ二重結合分布を制御することで、その要求に応えることができる。

(2) 洗剤原料

この用途には、内部オレフィンとして、炭素数が10～19程度のものが用いられるが、特に高い直鎖率のものを要求されることが多い。

本発明においては、骨格異性化を効果的に抑制し得るので、原料の α -オレフィンとして、直鎖率の高いものを用いることで、その要求に応えることができる。

【0017】

(3) 紙サイズ剤原料

この用途には、炭素数10～30の幅広い内部オレフィンが用いられるが、高い直鎖率のものを要求される場合が多く、前記(2)と同様に、原料の α -オレフィンとして直鎖率の高いものを用いることで、その要求に応えることができる。

(4) 潤滑油基油又は原料

この用途には、主に炭素数6～30の幅広い内部オレフィンが用いられる。

そして、流動点、動粘度、生分解性などを調節することが要求されることがあるが、本発明においては、原料の α -オレフィンとして直鎖率の高いものを用い、かつ二重結合分布を制御することで、その要求に応えることができる。

【実施例】

【0018】

次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

直径1インチのステンレス鋼製管（長さ0.6m、内径25mm）に、モレキュラーシーブ3Aを200ml充填し、窒素ガスを100ml/分で流し、300℃で24時間乾燥し、脱水塔とした。

一方、直径12mmのステンレス鋼製反応塔（長さ1.1m、内径10mm）に、HMF I-90（ズードケミー社製、プロトン型MF Iゼオライト触媒）50mlを充填し、窒素ガスを100ml/分で流し、300℃で4時間前処理した。

脱水塔の上部を反応塔下部につなぎ、脱水塔の下部から、温度20℃でカール・フィッシュヤー試験法で測定した水分含有量が60ppmの1-ヘキサデセン〔出光石油化学製リニアレン16（直鎖 α -オレフィン92質量%、分岐 α -オレフィン8質量%、直鎖率92%）〕を上向流で100ml/時間で供給した。

脱水塔出口（反応塔入口）における水分含有量は5ppmであった。

反応塔出口から1-ヘキサデセン液が流出してきた時点で、反応塔温度を140℃まで昇温して反応を開始した。

72時間で反応の初期活性が安定し、200時間後の反応液を分析したところ、1-ヘキサデセンの転化率は96.0%、オリゴマー生成量は1.0質量%であり、直鎖率は92.0%で変化がなかった。

その結果を表1に示す。

【0019】

比較例 1

水分含有量が60ppmの1-ヘキサデセンを脱水塔を通さず、直接反応塔に供給した他は、実施例1と同じ条件で反応を行なった。

72時間で反応の初期活性が安定し、200時間後の反応液を分析したところ、1-ヘキサデセンの転化率は70.0%、オリゴマー生成量は0.4質量%であり、直鎖率は92.0%で変化がなかった。

その結果を表1に示す。

【0020】

比較例 2

比較例1において、1-ヘキサデセンの転化率を上げるために、反応温度を145℃から180℃に昇温して反応を行なった。

180℃に昇温してから200時間後の反応液を分析したところ、1-ヘキサデセンの

転化率は96.0%、オリゴマー生成量は3.2質量%であり、直鎖率は86.0%に低下した。

その結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
転化率(%)	96.0	70.0	96.0
直鎖率(%)	92.0	92.0	86.0
直鎖α-オレフィン(質量%)	3.7	27.6	3.4
分岐α-オレフィン(質量%)	0.3	2.4	0.6
直鎖内部オレフィン(質量%)	87.4	64.0	79.8
分岐内部オレフィン(質量%)	7.6	5.6	13.0
オリゴマー(質量%)	1.0	0.4	3.2
直鎖内部オレフィン収率(%)	87.4	64.0	79.8

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 安価な触媒を用いて原料の α -オレフィンを、触媒劣化及び骨格異性化、オリゴマー化、クラッキングなどの副反応を抑制して選択的に内部異性化することにより、内部オレフィンを効率よく製造する工業的に有利な方法を提供する。

【解決手段】 ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒に、カールフィッシュレー試験法による水分含有量が50 ppm以下の α -オレフィンを接触させ、異性化する内部オレフィンの製造方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【整理番号】 IP1804
【提出日】 平成16年12月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
　【出願番号】 特願2004- 53153
【承継人】
　【識別番号】 000183646
　【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
　【識別番号】 100078732
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
　【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
　【援用の表示】 特許第1873629号（他98件）に関する「合併による移転登録申請書」（平成16年9月30日提出）
　【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2
　【援用の表示】 特許第1873629号（他98件）に関する「合併による移転登録申請書」（平成16年9月30日提出）
【包括委任状番号】 0000937

特願 2004-053153

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

特願 2004-053153

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月 8日

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社